

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И МОНОГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОАЗОТНОЙ СМЕСИ

А. Н. НОВИКОВ

(Представлено проф. докт. хим. наук Б. В. Троновым)

Известно, что некоторые ароматические соединения можно галогенировать свободными галогенами (хлором, бромом, иодом) в присутствии азотной или серной кислот различных концентраций, а также их смесей. При этом в зависимости от реакционной способности исходного продукта и условий реакции образуются галогено- или нитросоединения или смесь с преобладанием того или другого продукта.

Просмотр обширной литературы по этому вопросу [1, 2, 3, 4, 5] убедил нас в том, что далеко не благополучно обстоит дело с выяснением механизма этого вида реакций.

Галогенирующие действия кислот химики объясняли их окислительными свойствами, которые усиливаются с увеличением концентрации и особенно при совместном их применении. Поэтому многие исследования были выполнены в присутствии дымящих азотной и серной кислот и их смесей. В результате при реакциях происходило не только галогенирование, нитрование, но и более глубокие изменения органических молекул, вследствие чего, как правило, выхода продуктов реакций были незначительны.

Мы же, выбрав для галогенирования серноазотную смесь (нитрующую), составленную из серной (d 1,84) и азотной (d 1,4) кислот, исходили из тех соображений, что кислоты, являясь катализаторами, ускоряют реакции галогенирования благодаря активированию органического соединения и галогена. Органическое соединение активируется комплексобразованием с кислотой; галоген при действии тех же кислот переходит в сильно действующий катион.

Взаимодействие комплекса с катионом галогена вызывает реакцию галогенирования.

Данная работа является продолжением начатых исследований по выяснению влияния серноазотной смеси (как катализатора) на реакции галогенирования ароматических веществ [6, 7, 8, 9].

Галогенированию были подвергнуты: бензальдегид, бензойная кислота, фторбензол, хлорбензол, бромбензол, иодбензол.

Результаты выполненной работы, прежде всего, позволяют получать *n*-иодфторбензол, *n*-иодбромбензол, *n*-бромхлорбензол и *n*-дибромбензол галогенированием соответствующих соединений иодом, бромом в присутствии нитрующей смеси. По литературным данным, эти соединения можно готовить диазотированием галогенозамещенных ани-

галина с последующей заменой диазониевой группы на галоген [10]; логенированием в присутствии: хлористого алюминия, хлорного железа [11], смеси дымящих серной и азотной кислот [12], солей серебра [13].

При бромировании бензальдегида в присутствии нитрующей смеси в самых различных условиях (температуры, концентрации реагирующих веществ, времени) всегда получался бромистый бензоил (вместо ожидаемого *м*-бромбензальдегида), бензойная и *м*-бромбензойная кислоты. Иодирование бензальдегида точно в таких же условиях приводит к образованию *м*-иодбензальдегида [7].

В продуктах, полученных при реакциях хлорирования (в противоположность реакциям бромирования и иодирования) качественно обнаруживались азот и хлор. Следовательно, вещество хлорировалось и нитровалось. Из продуктов, получаемых при хлорировании в присутствии серноазотной смеси, не удавалось выделить заметного количества чистого хлор-производного. Количественное содержание хлора в сыром продукте (от 3 до 6 %) указывало на незначительную степень хлорирования.

Сопоставляя полученные в одних и тех же условиях результаты (табл. 1) по реакциям хлорирования, бромирования и иодирования, можно сказать, что иодирование при наших условиях протекает легче, чем бромирование и хлорирование.

Таблица 1

Галогенируемое соединение	Процентное содержание		
	хлорпроизводного	бромпроизводного	иодпроизводного
Иодбензол		45	55
Бромбензол	3—6 %	35	45
Бензойная кислота		65	75
Бензальдегид	не хлорировался	не обнаружено	20
Нитробензол	следы	34	60

Это мы объясняем тем, что галогенируют катионы галогена, образующиеся при действии нитрующей смеси на элементарные хлор, бром, иод. Хлор более электроотрицательный элемент, образование катиона хлора должно идти труднее, чем иода или брома, и поэтому хлорирование относительно бромирования, а особенно иодирования, идет значительно медленнее.

Вторым следствием, вытекающим из наших экспериментальных данных, является вывод о влиянии природы галогена на скорость реакций иодирования и бромирования. Галогены по убывающему влиянию на увеличение скорости располагаются в ряд: F, J, Br, Cl (табл. 2).

Таблица 2

Галогенируемое соединение	Процентное содержание	
	<i>п</i> -иодпроизводных	<i>п</i> -бромпроизводных
Фторбензол	60	опыты по бромированию не ставились
Хлорбензол	40	30
Бромбензол	45	35
Иодбензол	55	45

Эти синтетические данные несколько отличаются от результатов кинетических исследований, выполненных зарубежными химиками Робертсоном, Маром и Суэдлундом [14] в 1953 г., по скорости хлорирования этих же веществ. Ими получены следующие относительные скорости хлорирования для C_6H_5F —1,2; C_6H_5J —0,18; C_6H_5Cl —0,11; C_6H_5Br —0,08.

Экспериментальная часть¹⁾

Опыты ставились в трехгорлой колбе с холодильником, капельной воронкой и затвором. При механическом перемешивании реакционную смесь нагревали на сернокислотной бане, обогреваемой электрической плиткой, включенной в сеть через терморегулятор. При иодировании в смесь исходных продуктов добавлялась постепенно азотная кислота.

При реакциях бромирования в колбу из капельной воронки с трубкой, проходящей в раствор галогенируемого вещества, добавлялся бром, растворенный в уксусной кислоте, содержащей азотную кислоту.

Хлор для хлорирования получали из соляной кислоты и марганцевокислого калия. После очистки хлор пропусклся через реометр для учета его количества, поступающего за единицу времени в раствор галогенируемого вещества. Фторбензол был приготовлен из анилина через борфторид диазония по Шиману.

Иодирование фторбензола

Количество исходных продуктов: фторбензола 4,7 мл (0,05 моля), иода 6,35 г (0,025 моля), серной кислоты (d 1,84) 5,6 мл (0,1 моля), азотной кислоты (d 1,4) 2,7 мл, ледяной уксусной кислоты 15 мл, четыреххлористого углерода 4 мл.

Азотная кислота добавлялась 15 минут. Температура опыта 92—93°. Время 1 ч. После охлаждения смесь разбавлялась водой, воднокислотный слой отделялся, масло промывалось водой и растворялось в эфире. Эфирный раствор обрабатывался раствором сульфита натрия, промывался водой, высушивался хлористым кальцием, и эфир отгонялся. После перегонки получен *n*-иодфторбензол с т. кип. 183—185° в количестве 6,6 г (выход 60 %).

Качественная реакция на азот отрицательна.

Иодирование бромбензола протекало в условиях, указанных для фторбензола. После охлаждения реакционной смеси добавлялась вода, осадок *n*-иодбромбензола отфильтровывался, промывался водой и перекристаллизовался из этанола. Получено 6,65 г *n*-иодбромбензола с т. пл. 91—92° (выход 45 %).

Синтез можно вести при температуре 120—125° в течение 40 минут.

Бромирование хлорбензола, бромбензола, иодбензола

Количество исходных веществ: галогенбензола 10 мл, брома 4 мл, серной кислоты 5,6 мл (d 1,84), азотной кислоты (d 1,4) 4,0 мл, ледяной уксусной кислоты 10 мл. Температура синтезов 120—125°, время 30 минут. Твердые продукты реакций отфильтровывались, промывались водой и кристаллизовались из этанола. Получено *n*-бромхлорбензола с т. пл. 66—67° 4,4 г (30 %), *n*-дибромбензола с т. пл. 87°; 7,3 г (35 %), *n*-бромиодбензола с т. пл. 91—92°; 10,9 г (45 %).

¹⁾ В эксперименте принимали участие студенты Дягилев Д. В., Козина А. Д., Быструшкина Г. М.

Для опытов было взято бензойной кислоты 6,1 г (0,05 моля), галогена (иода 6,35 г., брома 1,3 мл, хлора 22,4 л), серной кислоты (d 1,84) 5,6 мл, азотной кислоты (d 1,4) 3,5 мл, ледяной уксусной кислоты 15 мл, четыреххлористого углерода 4 мл. Температура синтезов 85°, время 4 часа. В продуктах иодирования и бромирования азот отсутствует, в продукте хлорирования реакции на азот и хлор положительны. Выход: *m*-иодбензойной кислоты 47,0 % (т. пл. 185—187°); *m*-бромбензойной кислоты 42,0 % (т. пл. 151—153°).

Согласно количественному определению хлора в продукте хлорирования хлорпроизводного получалось не более 6 %.

Выводы

1. Получены бром и иодпроизводные моногалогенозамещенных бензола прямым галогенированием в присутствии серноазотной смеси, составленной из азотной (d 1,4) и серной (d 1,84) кислот.

2. Показано, что хлорирование в присутствии серноазотной смеси не дает удовлетворительных результатов.

3. Установлено, что галогены у монозамещенных бензола по убывающему влиянию на скорость реакций иодирования и бромирования располагаются в ряд: F, J, Br, Cl.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губен И. Методы органической химии. ОНТИ, 3, вып. 3, 1935.
2. Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии, И. Л., ч. II, 1950.
3. Хиккинботтом В. Реакции органических соединений, ГОНТИ, 1939.
4. P. Varma, Panicker, Chem. Abstr., 24, 5740, 1930.
5. R. Datta, J. Amer. Chem. Soc., 41, 294, 1919.
6. Тронов Б. В., Новиков А. Н. Сообщения о научных работах членов Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, в. 3, 9, 1953.
7. Тронов Б. В., Новиков А. Н. ЖОХ 23, 1022, 1953.
8. Новиков А. Н. ЖОХ 24, 655, 1954.
9. Новиков А. Н. Известия ТПИ, 77, 188, 1953.
10. Beilsteins Handbuch, 5 осн. 209, 211, 233, 1922; 5 доп., 119, 1930.
11. Beilsteins Handbuch, 5 доп. 116, 1930.
12. P. S. Varma, S. Shankarayanan, Chem. Abstr., 30, 4155, 1936.
13. R. N. Haszeldine, A. G. Sharpe, J. Chem. Soc., 993, 1952.
14. P. N. Robertson, P. B. D. Mare, B. E. Swedlum, РЖ хим. 46129, 1954.